

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-260459  
(43)Date of publication of application : 13.10.1995

(51)Int.Cl. G01B 11/30  
C03C 25/06  
G02B 6/00  
G02B 6/00  
G02B 6/10  
G02B 6/44  
G02B 21/00

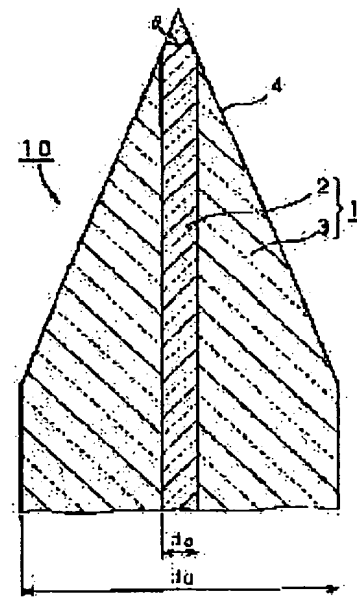
(21)Application number : 06-053626 (71)Applicant : KANAGAWA KAGAKU GIJUTSU AKAD  
(22)Date of filing : 24.03.1994 (72)Inventor : MONOBE HIDEJI  
OTSU GENICHI

## (54) OPTICAL FIBER PROBE AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an optical fiber probe in which the peripheral end part of a clad does not collide with the surface of a sample, whose detection efficiency is high and which can be manufactured easily and to provide a manufacturing method of an optical fiber probe in which a clad part does not collide with the surface of a sample and whose detection efficiency is high.

**CONSTITUTION:** One end of an optical fiber 1 in which the diameter of a core 2 composed of quartz SiO<sub>2</sub> to which germanium oxide GeO<sub>2</sub> has been added is at  $d$  and in which the diameter of a clad 3 composed of quartz SiO<sub>2</sub> is at  $d_0$  is provided with a detection end part 4 whose tip angle which has been made sharp to be a conical shape from the outer circumference of the clad 3 up to the center of the core 2 is at  $\theta$ . In addition, a first coating layer composed of chromium and a second coating layer composed of gold are formed on the detection end part 4, and a very small opening which is smaller than the wavelength of detection light is formed in the tip of the detection end part 4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.03.1998  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3023048  
[Date of registration] 14.01.2000  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 6 0 4 5 9

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 10 月 13 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
G01B 11/30	102	2		
C03C 25/06				
G02B 6/00				
	301			
6/10		D		

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 6 - 5 3 6 2 6

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 3 月 24 日

(71) 出願人 5 9 1 2 4 3 1 0 3

財団法人 神奈川科学技術アカデミー

神奈川県川崎市高津区坂戸 3 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 物部 秀二

神奈川県大和市下鶴間 4 3 7 4 番地の 4

(72) 発明者 大津 元一

東京都品川区豊町 3-1-8-101

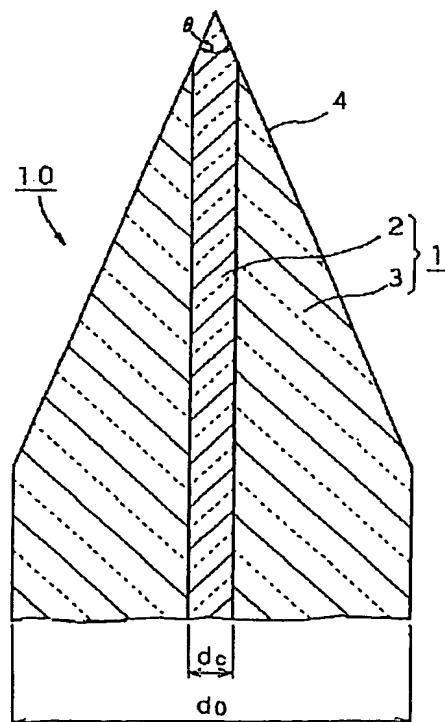
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 光ファイバプローブ及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 クラッドの周端部が試料表面に衝突することがなく、検出効率が高く、製造が容易な光ファイバプローブを提供する。また、クラッド部が試料表面に衝突することがなく、検出効率が高い光ファイバプローブの製造方法を提供する。

【構成】 酸化ゲルマニウム  $\text{GeO}_2$  を添加した石英  $\text{SiO}_2$  からなるコア 2 の径が  $d_c$  であり、石英  $\text{SiO}_2$  からなるクラッド 3 の径が  $d$  の光ファイバ 1 の一端にクラッド 3 の外周からコア 2 の中心にかけて円錐状に先鋭化した先端角が  $\theta$  である検出端部 4 を有する。また、検出端部 4 にクロムによる第 1 の被覆層と、金による第 2 の被覆層を設けると共に、検出端部 4 の先端に検出光の波長よりも小さい微小開口を設ける。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コアとクラッドからなる光ファイバの一端にクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を有してなることを特徴とする光ファイバプローブ。

【請求項 2】 前記コアが酸化ゲルマニウムを添加した石英からなり、前記クラッドが石英からなることを特徴とする請求項 1 記載の光ファイバプローブ。

【請求項 3】 前記検出端部に遮光性の被覆層を設けると共に、検出端部の先端に検出光の波長よりも小さい微小開口を設けてなることを特徴とする請求項 1 記載の光ファイバプローブ。

【請求項 4】 前記遮光性の被覆層が金からなることを特徴とする請求項 3 記載の光ファイバプローブ。

【請求項 5】 酸化ゲルマニウムを高濃度に添加した石英コアと石英クラッドからなる光ファイバの一端をフッ酸またはフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液と該エッチング液より比重の軽い流体との界面でエッチングしてクラッドにテーバー部を形成する第 1 エッチング工程と、

上記テーバー部をフッ酸によりエッチングしてコアがテーバー部のクラッドの先端に対して窪んだ凹部を形成する第 2 エッチング工程と、

上記テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングして、コアの先端とテーバー部の先端を面一とした平坦部を形成する第 3 エッチング工程と、

上記テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングしてクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を形成する第 4 エッチング工程とを有することを特徴とする光ファイバプローブの製造方法。

【請求項 6】 前記エッチング液は、濃度 40 重量%のフッ化アンモニウム水溶液と濃度 50 重量%のフッ酸と水からなる体積比が X : 1 : Y (Y = 任意) のエッチング液からなり、

前記第 4 エッチング工程では  $X > 1$  のエッチング液でエッチングを行うことを特徴とする請求項 5 記載の光ファイバプローブの製造方法。

【請求項 7】 前記検出端部に金をコーティングしてから、検出端部の先端に検出光の波長より小さい微小開口を設けるコーティング工程を有することを特徴とする請求項 5 記載の光ファイバプローブの製造方法。

【請求項 8】 前記コーティング工程は、光ファイバプローブをその中心軸を中心として回転させると共に、検出端部の側面又は斜め下方から金の蒸気を供給して検出端部に金をコーティングすると共に、検出端部の先端を微小開口とすることを特徴とする請求項 7 記載の光ファイバプローブの製造方法。

【請求項 9】 酸化ゲルマニウムを低濃度に添加した石

2

英コアと石英クラッドからなる光ファイバの一端をフッ酸またはフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液と該エッチング液より比重の軽い流体との界面でエッチングしてクラッドにテーバー部を形成する第 1 エッチング工程と、

上記テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングしてクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を形成する第 2 エッチング工程とを有することを特徴とする光ファイバプローブの製造方法。

【請求項 10】 酸化ゲルマニウムを高濃度に添加した石英コアと石英クラッドからなる光ファイバの一端をフッ酸またはフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液と該エッチング液より比重の軽い流体との界面でエッチングして、光ファイバの一端にクラッドの径を減少させた基端部を形成すると共に、基端部の基端にテーバー部を形成する第 1 エッチング工程と、該基端部をその基端で折り取る、折り取り工程と、

上記テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングしてクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を形成する第 4 エッチング工程とを有することを特徴とする光ファイバプローブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光ファイバプローブ及びその製造方法に関し、例えば物体表面に局在するエバネッセント光を検出して物体の形状を測定するフォトン走査型顕微鏡に使用される光ファイバプローブに関する。

【0002】

【従来の技術】 物体表面の光の波長より小さい領域に局在するエバネッセント光を検出して物体の形状を測定するフォトン走査型顕微鏡は、従来の光学顕微鏡の回折限界を超えた分解能をもつ超高分解能光学顕微鏡として知られている。

【0003】 具体的には、例えば図 6 に示すように、全反射条件下で試料 50 の裏面から試料表面を照射すると試料表面には表面形状に応じてエバネッセント場が発生する。フォトン走査型顕微鏡では、エバネッセント光の波長以下の開口をもつ検出端部 51 を形成した光プローブ 52 でこのエバネッセント場の強度を測定することにより、従来の光学顕微鏡の回折限界を超えた分解能を得ることができる。

【0004】 また、フォトン走査型顕微鏡の分解能は、光プローブの実効的な開口径によって決定される。一方、エバネッセント場の強度は、試料表面からの距離とともに指数関数的に減少することから、光プローブは、単に先端を鋭くするだけでも等価的に開口径を小さくすることができる。従って、フォトン走査型顕微鏡の分解

10

20

30

40

50

能を向上させるためには、光プローブの先端を鋭くすることが重要である。

【0005】このため、先端を鋭くした光プローブを作成する種々の方法が試みられていた。例えば、酸化ゲルマニウムを添加したコアとクラッドからなる光ファイバの一端をエッチングにより先鋭化する方法 (H. Pagnia, J. Radojewski and N. Solnik: Optik 86(1990)87. ) 等により光ファイバプローブを製造していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この従来の光ファイバプローブ52は、クラッド径D (90  $\mu$ m程度) が検出端部51の長さL (2~6  $\mu$ m程度) よりもずっと大きいので、クラッドの周端部53が試料20に衝突して、試料及び/又はプローブ自体を破損する虞れがあった。

【0007】また、エバネッセント光の出力は、極めて小さいので、エバネッセント光 (パワー) を検出する光ファイバプローブでは、散乱光の影響を避け、検出効率を高くする必要がある。

【0008】そこで、本願出願人は、この問題を解決するために、例えば図7に示すようにコア64とクラッド62からなる光ファイバ61の一端にクラッド62の厚みを小さくした基端部63にコア64を先鋭化した検出端部65を有する光ファイバプローブ60及びその製造方法を提案し、特願平5-291829号として出願した。

【0009】この光ファイバは、例えばクラッド62径が125  $\mu$ mで、基端部63径d2が24  $\mu$ mで長さL2が170  $\mu$ mであり、コア64径が3.4  $\mu$ m、検出端部65の先端角 $\theta$ が14度であり、検出端部65の長さL1が5  $\mu$ mとなっている。

【0010】そして、この光ファイバプローブ60は、表面にクロムと金を蒸着して、被覆層66A、66Bを形成し、検出端部65の先端に微小開口67を形成していた。また、この被覆層66A、66Bは、より均質な被覆層とするために、例えば光ファイバプローブ60をその中心軸を中心として回転させ、中心軸と垂直な方向から金等の蒸気を供給して光ファイバプローブ60の表面に蒸着膜を形成して作成していた。

【0011】しかしながら、この蒸着方法を取ると、基端部63の上面は蒸気の供給方向と平行となり、蒸着膜が形成されにくく、製造が困難であった。

【0012】本発明は、上述のような問題点に鑑みてなされたものであり、クラッドの周端部が試料表面に衝突することがなく、検出効率が高く、製造が容易な光ファイバプローブを提供することを目的とする。

【0013】また、本発明は、クラッド部が試料表面に衝突することがなく、検出効率が高い光ファイバプローブの製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するために、本発明に係る光ファイバプローブは、コアとクラッドからなる光ファイバの一端にクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を有してなることを特徴とする。

【0015】また、本発明に係る光ファイバプローブは、コアが酸化ゲルマニウムを添加した石英からなり、クラッドが石英からなることを特徴とする。

【0016】また、本発明に係る光ファイバプローブは、検出端部に遮光性の被覆層を設けると共に、検出端部の先端に検出光の波長よりも小さい微小開口を設けてなることを特徴とする。

【0017】また、本発明に係る光ファイバプローブは、遮光性の被覆層が金からなることを特徴とする。

【0018】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法は、酸化ゲルマニウムを高濃度に添加した石英コアと石英クラッドからなる光ファイバの一端をフッ酸またはフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液と該エッチング液より比重の軽い流体との界面でエッチングしてクラッドにテーバー部を形成する第1エッチング工程と、テーバー部をフッ酸によりエッチングしてコアがテーバー部のクラッドの先端に対して窪んだ凹部を形成する第2エッチング工程と、テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングして、コアの先端とテーバー部の先端を面一とした平坦部を形成する第3エッチング工程と、テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングしてクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を形成する第4エッチング工程とを有することを特徴とする。

【0019】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法は、エッチング液は、濃度40重量%のフッ化アンモニウム水溶液と濃度50重量%のフッ酸と水からなる体積比がX:1:Y (Y=任意) のエッチング液からなり、第4エッチング工程ではX、>1.7のエッチング液でエッチングを行うことを有することを特徴とする。

【0020】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法は、検出端部に金をコーティングしてから、検出端部の先端に検出光の波長よりも小さい微小開口を設けるコーティング工程を有することを特徴とする。

【0021】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法は、コーティング工程は、光ファイバプローブをその中心軸を中心として回転させると共に、検出端部の側面又は斜め下方から金の蒸気を供給して検出端部に金をコーティングすると共に、検出端部の先端を微小開口とすることを特徴とする。

【0022】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法は、酸化ゲルマニウムを低濃度に添加した石英

コアと石英クラッドからなる光ファイバの一端をフッ酸またはフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液と該エッチング液より比重の軽い流体との界面でエッチングしてクラッドにテーバー部を形成する第1エッチング工程と、テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングしてクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を形成する第2エッチング工程とを有することを特徴とする。

【0023】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法は、酸化ゲルマニウムを高濃度に添加した石英コアと石英クラッドからなる光ファイバの一端をフッ酸またはフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液と該エッチング液より比重の軽い流体との界面でエッチングして、光ファイバの一端にクラッドの径を減少させた基端部を形成すると共に、基端部の基端にテーバー部を形成する第1エッチング工程と、基端部をその基端で折り取る、折り取り工程と、テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングしてクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を形成する第4エッチング工程とを有することを特徴とする。

【0024】

【作用】本発明に係る光ファイバプローブでは、コアとクラッドからなる光ファイバの一端にクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を有するので、この検出端部がエバネッセント光を検出する検出部として機能する。

【0025】また、本発明に係る光ファイバプローブでは、検出端部の表面に設けた遮光性の被覆層が光を遮る遮光部として機能し、検出端部の先端に設けた微小開口から微小開口の大きさに近い波長の検出光を選択的に取り込む。

【0026】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法では、第1エッチング工程において、酸化ゲルマニウムを高濃度に添加した石英コアと石英クラッドからなる光ファイバの一端をフッ酸またはフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液と該エッチング液より比重の軽い流体との界面でエッチングしてクラッドにテーバー部を形成し、第2エッチング工程において、テーバー部をフッ酸によりエッチングしてコアがテーバー部のクラッドの先端に対して窪んだ凹部を形成し、第3エッチング工程において、テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングして、コアの先端とテーバー部の先端を面一とした平坦部を形成し、第4エッチング工程において、テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングしてクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を形成する。

【0027】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法では、コーティング工程において、光ファイバプローブをその中心軸を中心として回転させると共に、検出端部の側面又は斜め下方から金の蒸気を供給して検出端部の側面に金をコーティングして被覆層を形成すると共に、検出端部の先端を微小開口とする。

【0028】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法では、第1エッチング工程において、酸化ゲルマニウムを低濃度に添加した石英コアと石英クラッドからなる光ファイバの一端をフッ酸またはフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液と該エッチング液より比重の軽い流体との界面でエッチングしてクラッドにテーバー部を形成し、第2エッチング工程において、テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングしてクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を形成する。

【0029】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法では、第1エッチング工程において、酸化ゲルマニウムを高濃度に添加した石英コアと石英クラッドからなる光ファイバの一端をフッ酸またはフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液と該エッチング液より比重の軽い流体との界面でエッチングして光ファイバの一端にクラッドの径を減少させた基端部を形成すると共に、基端部の基端にテーバー部を形成し、折り取り工程において、第1エッチング工程と、基端部をその基端で折り取り、第4エッチング工程において、テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングしてクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を形成する。

【0030】

【実施例】以下、本発明に係る光ファイバプローブ及びその製造方法の好適な実施例を図面を参照しながら詳細に説明する。

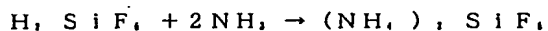
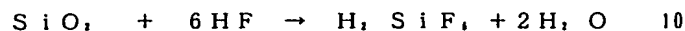
【0031】本発明に係る光ファイバプローブは、例えば図1に示すように、コア2径が $d$ 、でクラッド3径が $d$ 、の光ファイバ1の一端にクラッド3の外周からコア2の中心にかけて円錐状に先鋭化した先端角が $\theta$ である検出端部4を有してなる。具体的には、例えばコア2径 $d$ 、は $3.4\mu\text{m}$ で、クラッド3径 $d$ 、は $125\mu\text{m}$ で、検出端部4の先端角 $\theta$ は $25^\circ$ で、検出端部4の先端の曲率半径は $10\text{nm}$ 以下である。また、光ファイバ1のコア2は、酸化ゲルマニウム $\text{GeO}_2$ を添加した石英 $\text{SiO}_2$ からなり、クラッド3は、石英 $\text{SiO}_2$ からなる。

【0032】このような構造の光ファイバプローブ10では、検出端部4がエバネッセント光を検出する検出部として機能する。この結果、クラッドの周端部が試料表面に衝突することがなく、検出効率が高い光ファイバ

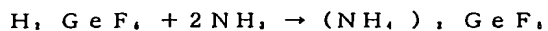
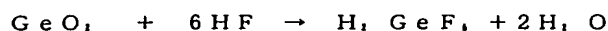
ローブとなる。

【0033】ここで、本発明に係る光ファイバローブの製造方法について説明する。酸化ゲルマニウム  $\text{GeO}_2$  を添加した石英  $\text{SiO}_2$  からなるコア 2 と、石英  $\text{SiO}_2$  からなるクラッド 3 は、濃度 40 重量% のフッ化アンモニウム水溶液と濃度 50 重量% のフッ酸と水からなる体積比が  $X : 1 : Y$  ( $Y = \text{任意}$ ) の緩衝フッ酸液にその端面を接触させておくと、

$\text{SiO}_2 :$



$\text{GeO}_2 :$



なる化学反応によりクラッド 3 とコア 2 がエッチングされる。

【0034】また、酸化ゲルマニウム  $\text{GeO}_2$  を添加した石英からなるコア 2 と、石英からなるクラッド 3 とは、上記緩衝フッ酸液に対する溶解速度に差がある。このコア 2 とクラッド 3 の溶解速度の差は、フッ化アンモニウムの体積比  $X$  に強い相関があり、液の温度によって多少の変動はあるが  $X = 1.5 \sim 1.7$  程度でコア 2 とクラッド 3 の溶解速度がほぼ等しく、 $X < 1.5$  (または  $X < 1.7$ ) でコア 2 の溶解速度が比較的速く、 $X > 1.5$  (または  $X > 1.7$ ) でクラッド 3 の溶解速度が比較的速い。したがって、この緩衝フッ酸液をエッチング液として用いることにより、コア 2 とクラッド 3 を選択的にエッチングすることができる。

【0035】以下、クラッド径  $d_c$  が  $125 \mu\text{m}$  でコア径  $d_a$  が  $3.4 \mu\text{m}$  でコア中の酸化ゲルマニウム  $\text{GeO}_2$  の添加率が 25 モル% である添加率が比較的高い光ファイバを用いた場合について説明する。

【0036】すなわち、この光ファイバローブの製造方法では、第 1 エッチング工程において、図 2 A に示す光ファイバ 1 の一端 20 をフッ酸とフッ酸より比重の軽い液体、例えばスピンドルオイル、シリコンオイル等との界面で、例えば 25 分から 30 分間程度エッチングして、例えば図 2 B に示すようにクラッド 3 にテーバー部 21 を形成する。

【0037】また、第 2 エッチング工程において、テーバー部 21 をフッ酸により、例えば 2 分から 3 分間程度エッチングして、例えば図 2 C に示すように、コア 2 がテーバー部 21 のクラッド 3 の先端に対して窪んだ凹部 22 を形成する。

【0038】また、第 3 エッチング工程において、テーバー部 21 を、フッ化アンモニウム  $\text{NH}_4\text{F}$  の体積比  $X$  が 1.5 乃至 1.7 で、水の体積比  $Y$  が 1 の (または、体積比が 5 : 1 : 10) である緩衝フッ酸液からなるエッチング液で、例えば 30 分から 50 分間程度 (エッチング液の体積比が 5 : 1 : 10 の場合では、例えば 60

分から 90 分間程度) エッチングして、例えば図 2 D に示すように、コア 2 の先端とテーバー部 21 の先端が平坦となる平坦部 23 を形成する。

【0039】また、第 4 エッチング工程において、テーバー部 21 を、例えばフッ化アンモニウム  $\text{NH}_4\text{F}$  の体積比  $X$  が 5 の緩衝フッ酸液からなるエッチング液で、例えば 60 分から 90 分間程度エッチングして、例えば図 2 E に示すようにクラッド 3 の外周からコア 2 の中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部 4 を形成する。

【0040】ここで、上述の第 1 エッチング工程を詳述する。フッ酸とスピンドルオイルまたはシリコンオイル等との界面付近では、フッ酸の濃度が連続的に変化しており、この濃度勾配によってエッチング速度が変化する。すなわち、界面付近ではフッ酸の濃度がほぼ 0 であり、フッ酸中に向かってフッ酸の濃度が増加する。したがって、界面付近のエッチング速度はほぼ 0 であり、フッ酸中に向かってエッチング速度が増加する。

【0041】このような、フッ酸の界面で光ファイバ 1 の一端をエッチングすると、フッ酸の濃度が通常のレベルの位置では、光ファイバ 1 が円柱状の形状を保ったままでクラッド 3 の径が減少するが、界面付近では、フッ酸の濃度がほぼ 0 であるからエッチング速度はほぼ 0 となり、クラッド 3 の径は減少しない。そして、円柱状の部分が溶けきるまでエッチングを行なうと、上述のように光ファイバ 1 の一端に円錐状のテーバー部 21 が形成される。

【0042】一般にフッ酸の界面付近では、フッ酸の濃度が連続的に変化しているので上述の第 1 エッチング工程のエッチングを行なうこともできるが、実際には、界面付近にフッ酸の蒸気が存在しており、この蒸気により光ファイバ 1 がエッチングされる。このため、この実施例では、フッ酸とスピンドルオイルまたはシリコンオイルとの界面で第 1 エッチング工程のエッチングを行なっている。

【0043】また、この光ファイバ 1 は、コア 2 に酸化ゲルマニウム  $\text{GeO}_2$  の添加率が高い (25 モル%) ため、フッ酸中でのコア 2 のエッチング速度は、クラッド 3 のエッチング速度に対して非常に速い。

【0044】そして、第 1 エッチング工程では、フッ酸とスピンドルオイルまたはシリコンオイルの界面においてエッチングを行なったため、上述のようにテーバー部 21 が形成され、テーバー部 21 より先のクラッド 3 が完全にエッチングされた後、テーバー部 21 より先のコア 2 がエッチングされたが、第 2 エッチング工程では、フッ酸中でエッチングが行なわれたためテーバー部 21 の先端のコア 2 が、先にエッチングされ、上述のようにコア 2 がテーバー部 21 のクラッド 3 の先端に対して窪んだ凹部 22 が形成される。

【0045】また、第 3 エッチング工程では、テーバー部 21 のクラッド 3 の先端に凹部 22 と面一の平坦部 2

3を形成するため、クラッド3を選択的にエッチングする必要があり、クラッド3のエッチング速度が、コア2のエッチング速度に対して高速なフッ化アンモニウムNH<sub>4</sub>Fの体積比Xが1.5乃至1.7で、水の体積比Yが1であるエッチング液を使用してエッチングを行なっている。

【0046】なお、この第3エッチング工程で体積比が5:1:10であるエッチング液を使用してエッチングを行なうと、クラッド3のエッチング速度が比較的に遅いため第3エッチング工程でのクラッド3の径の減少を低減させることができる。

【0047】また、コア2のエッチング速度は酸化ゲルマニウムGeO<sub>2</sub>の分布(量)に依存するため、第4エッチング工程のX=5のエッチング液中では、コア2の中心付近では酸化ゲルマニウムGeO<sub>2</sub>の量が多いためエッチング速度が速く、コア2の周辺付近では酸化ゲルマニウムGeO<sub>2</sub>の量が少いためエッチング速度が遅い。この結果、第4エッチング工程では、クラッド3の外周からコア2の中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部4が形成される。

【0048】また、第4エッチング工程で形成される検出端部4の先端角θは、酸化ゲルマニウムGeO<sub>2</sub>のコア2中の分布とエッチング液中のフッ化アンモニウムNH<sub>4</sub>Fの体積比Xに依存する。このため、第4エッチング工程では、例えば先端角θを25度とするために、フッ化アンモニウムNH<sub>4</sub>Fの体積比Xが5のエッチング液を使用してエッチングを行なっている。

【0049】かくして、例えば上述の図1に示す構造の光ファイバプローブ10が形成される。この結果、この光ファイバプローブの製造方法では、酸化ゲルマニウムGeO<sub>2</sub>の分布に依存して検出端部4の形状が決定されるため再現性が高く、対称性のよい円錐形状を形成することができる。

【0050】そして、この光ファイバプローブ10を、例えばフォトン走査型顕微鏡においてエバネッセント光を検出する光プローブとして使用すれば、クラッドの周端部が試料表面に衝突することがなく、検出効率が高い光プローブとして機能する。

【0051】なお、上述の実施例では、第1エッチング工程では、フッ酸とスピンドルオイルまたはシリコンオイルとの界面においてエッチングを行なったが、例えば上記体積比が1:1:10であるエッチング液とスピンドルオイルまたはシリコンオイルとの界面においてエッチングを行なっても同様にテーバー部21を形成することができる。

【0052】この場合、エッチング液の温度を60度から90度にして、例えば20分から40分間程度エッチングを行なうと、フッ酸を使用した場合に匹敵するエッチング効果が得られる。すなわち、フッ酸を使用した場合と同様なエッチング速度が得られると共に、シリコン

オイルの不純物等によりエッチングが妨害されず、形成されたテーバー部21の表面がなめらかとなる。

【0053】また、フォトン走査型顕微鏡においてエバネッセント光を検出する光ファイバプローブでは、散乱光の影響を減少させて検出効率を向上させるために、検出端部先端以外に遮光性の被覆層を設けることが望ましい。金は高い光遮断性があり、酸化しにくいことが知られている。さらに、金は、熱放射を有効に制御でき、温度ゆらぎの影響を減少させることができるため被覆層として有望であるが、石英ガラスに付着しにくく、光ファイバの先端に直接コーティングしても10nm以上の厚さで均一にコーティングすることは難しく、容易に脱落することが考えられる。

【0054】そこで、本発明に係る光ファイバプローブは、例えば図3に示すように、検出端部4にクロムによる第1の被覆層5Aと、金による第2の被覆層5Bを設けると共に、検出端部4の先端に検出光の波長よりも小さい微小開口6を設けている。そして、クロムによる第1の被覆層5Aを設けることにより、金による第2の被覆層5Bを均一且つ安定に形成している。

【0055】なお、上述の実施例では、第2の被覆層5Bとして金を使用した。第2の被覆層5Bは、遮光性の素材であれば、例えばアルミニウム、銀等でもよい。また、上述の実施例では、第1の被覆層5Aとしてクロムを使用した。第1の被覆層5Aは、石英ガラスに付着あるいは吸着しやすく、第2の被覆層5Bに使用する素材が付着あるいは吸着しやすい素材であればよい。

【0056】また、例えば上述の第1エッチング工程と第2エッチング工程との間で、テーバー部21の先端の角度と、形状のばらつきを調整するエッチングを行なってもよい。この結果、第1エッチング工程で形成したテーバー部21に形状のばらつきがあっても最終的には均一な形状の光ファイバプローブを形成することができる。

【0057】また、例えば上述の第1エッチング工程において、上述のテーバー部21の先端のコア2及びクラッド3が完全に溶解する前にエッチングを終了し、テーバー部21の先端にクラッドの径を減少させた基端部(図示せず)を残した形状とした後、上述の第2及び第3エッチング工程の代わりに折り取り工程として、基端部を折り取り、その後、第4エッチング工程のエッチングを行なっても上記同様に円錐状の検出端部4を形成することができる。

【0058】また、上述の図3に示すような構造の光ファイバプローブ15では、検出端部4の表面の被覆層5が光を遮る遮光部として機能し、検出端部4の先端の微小開口6から微小開口の大きさに近い波長の検出光を選択的に取り込むことができる。

【0059】この場合、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法では、例えば図4に示すように、真空蒸着

装置を用い、真空中で光ファイバプローブ 15 をその中心軸を中心として回転させ、中心軸と垂直な方向あるいは検出端部 4 の斜め下方からクロム又は、金の蒸気 30 を供給して蒸着することにより、検出端部 4 に被覆層 5 A、5 B を形成する。また、この光ファイバプローブの形状が円錐状となっているため、クロム又は、金の蒸気が検出端部 4 の表面に蒸着されやすく、短時間で被覆層 5 A、5 B を形成することができ、検出端部 4 の先端には被覆層が形成されず、微小開口 6 が形成される。

【0060】この結果、例えば上述の図 3 に示す構造の光ファイバプローブが形成され、容易に検出端部 4 の側面に被覆層を形成すると共に、検出端部 4 の先端に微小開口 6 を形成することができる。このようにして製造された光ファイバプローブでは、検出端部 4 の先端に設けた微小開口 6 のみから検出光を取り込むため散乱光の影響を減少させて検出効率を高くすることができ、パワーが極めて小さいエバネッセント光を確実に検出することができる。

【0061】一方、上述の図 2 に示す光ファイバプローブの製造方法により、光ファイバ 1 をエッチングして検出端部 4 を形成した後、さらに、体積比が 10 : 1 : 1 の緩衝フッ酸液からなるエッチング液で 60 分から 120 分程度エッチングすることにより、例えば図 5 に示すように、検出端部 4 のコア 2 の先端がより先鋭化された先鋭部 4 A を有する光ファイバプローブ 40 を作成することができる。すなわち、この方法によれば、アスペクト比が高い（先端角  $\theta$  の小さい、）光ファイバプローブ 40 を作成することができ、解像度を向上させることができる。

【0062】また、この方法では、60 分から 120 分程度と、比較的長時間のエッチングによりコア 2 の先端に先鋭部 4 A を形成しているため、エッチング前の光ファイバ 1 の形状のばらつき等による影響を低減することができる。

【0063】また、上述の図 2 に示すエッチング方法の第 1 エッチング工程によって、先端部にテーバー部 21 を形成した光ファイバプローブを、体積比が 10 : 1 : 1 の緩衝フッ酸液からなるエッチング液で 1 時間 30 分エッチングすることにより、上記同様に、検出端部 4 のコア 2 の先端がより先鋭化された細い先鋭部 4 A を有する光ファイバプローブ 40 を作成することができる。しかしながら、この場合では、エッチングを行なっているときに、先鋭部 4 A が折れたりして先端の曲率半径が大きくなったり、再現性が悪い等の問題があった。

【0064】また、上述の説明ではコア 2 中の酸化ゲルマニウム  $\text{GeO}_2$  の添加率が 25 モル% の光ファイバを用いた場合について説明したが、コア 2 中の酸化ゲルマニウム  $\text{GeO}_2$  の添加率が 3.6 モル% である添加率が比較的低い光ファイバを用いても、上述の図 1 に示す円錐状に検出端部 4 を有する構造の光ファイバプローブを

製造することができる。

【0065】この場合では、コア 2 とクラッド 3 の緩衝フッ酸液に対する溶解速度が近いことため上述の図 2 に示す 4 工程のエッチングにより選択的にエッチングを行なうことはできない。

【0066】すなわち、この光ファイバプローブの製造方法では、第 1 エッチング工程において、上述の図 2 A に示す光ファイバ 1 の一端 20 をフッ酸とフッ酸より比重の軽い液体、例えばシリコンオイルとの界面でエッチングして、例えば図 2 B に示すようにクラッド 3 にテーバー部 21 を形成する。

【0067】また、第 2 エッチング工程において、先端部にテーバー部 21 を形成した光ファイバを、緩衝フッ酸液の体積比が 1.5 乃至 1.7 : 1 : 1 のエッチング液でエッチングする。

【0068】実験した結果、第 2 エッチング工程において 1 時間エッチングすることにより、上述の図 1 に示す光ファイバプローブと同様に、クラッド 3 の外周からコア 2 の中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部 4 を形成することができる。

【0069】なお、本発明に係る光ファイバプローブは、上述のフォトン走査型顕微鏡に於ける光プローブに限らず、例えば光ファイバからの光を光導波路等に入射することにより、光結合効率の高いカップリングデバイスとして使用することもできる。

【0070】

【発明の効果】上述の説明で明らかなように、本発明では、コアとクラッドからなる光ファイバの一端にクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を有するので、この検出端部がエバネッセント光を検出する検出部として機能するので、クラッドの周端部が試料表面に衝突することがなく、製造が容易な光ファイバプローブを提供することができる。

【0071】また、本発明では、検出端部の表面に設けた遮光性の被覆層が光を遮る遮光部として機能し、検出端部の先端に設けた検出光の波長よりも小さい微小開口から微小開口の大きさに近い波長の検出光を選択的に取り込むことにより、検出効率が高い光ファイバプローブを提供することができる。

【0072】また、本発明では、遮光性の被覆層を金から構成したから、被覆層が酸化しにくい光ファイバプローブを提供することができる。

【0073】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法では、第 1 エッチング工程において、酸化ゲルマニウムを高濃度に添加した石英コアと石英クラッドからなる光ファイバの一端をフッ酸またはフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液と該エッチング液より比重の軽い流体との界面でエッチングしてクラッドにテーバー部を形成し、第 2 エッチング工程において、テーバー部をフッ酸によりエッチングしてコ



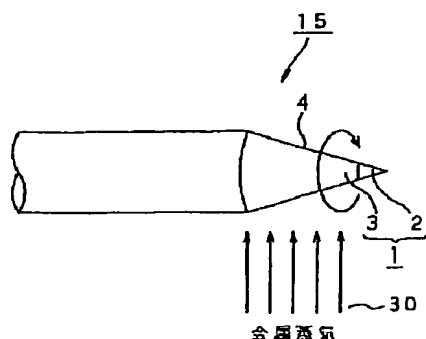
13

アがテーバー部のクラッドの先端に対して窪んだ凹部を形成し、第3エッチング工程において、テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングして、コアの先端とテーバー部の先端を面一とした平坦部を形成し、第4エッチング工程において、テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングしてクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を形成することにより、クラッドの周端部が試料表面に衝突することがなく、検出効率が高い光ファイバプローブを容易に製造することができる。

【0074】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法では、コーティング工程において、光ファイバプローブをその中心軸を中心として回転させると共に、検出端部の側面又は斜め下方から金の蒸気を供給して検出端部の側面に金をコーティングして被覆層を形成すると共に、検出端部の先端を微小開口とすることにより、均質な被覆層を形成することができ、また、微小開口を容易に形成できる。

【0075】また、本発明に係る光ファイバプローブの製造方法では、第1エッチング工程において、酸化ゲルマニウムを低濃度に添加した石英コアと石英クラッドからなる光ファイバの一端をフッ酸またはフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液と該エッチング液より比重の軽い流体との界面でエッチングしてクラッドにテーバー部を形成し、第2エッチング工程において、テーバー部をフッ化アンモニウム水溶液、フッ酸及び水からなるエッチング液でエッチングしてクラッドの外周からコアの中心にかけて円錐状に先鋭化した検出端部を形成することにより、コアに酸化ゲルマニウムを低濃度に添加した光ファイバを用いてクラッドの周端部が試料表面に衝突することがなく、検出効率が高い

【図4】



14

光ファイバプローブを容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した光ファイバプローブの構造を示す図である。

【図2】本発明に係る光ファイバプローブの製造方法を説明するための図である。

【図3】本発明を適用した他の光ファイバプローブの構造を示す図である。

【図4】具体的なコーティング工程を説明するための図である。

【図5】本発明を適用した他の光ファイバプローブの構造を示す図である。

【図6】フォトン走査型顕微鏡の原理を模式的に示す図である。

【図7】従来の光ファイバプローブの構造を示す図である。

【符号の説明】

1 光ファイバ

2 コア

3 クラッド

4 検出端部

4 A 先鋭部

5 A 第1の被覆層

5 B 第2の被覆層

6 微小開口

10、15、40 光ファイバプローブ

20 一端

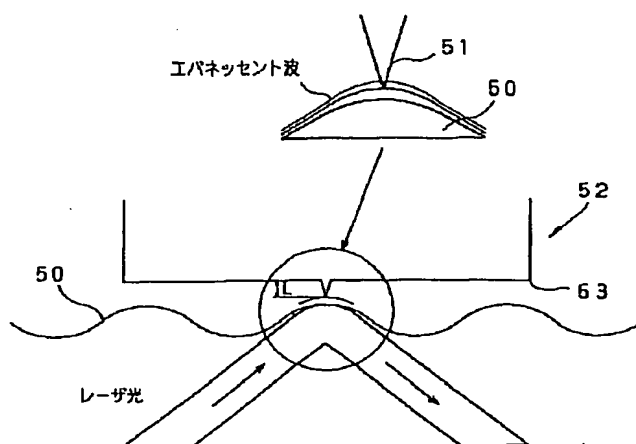
21 テーバー部

22 凹部

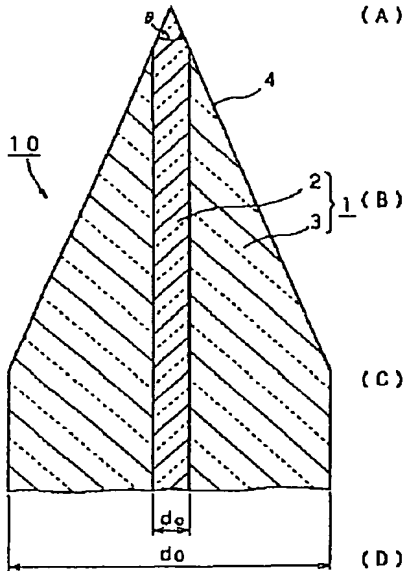
23 平坦部

30 金属粒子（蒸気）

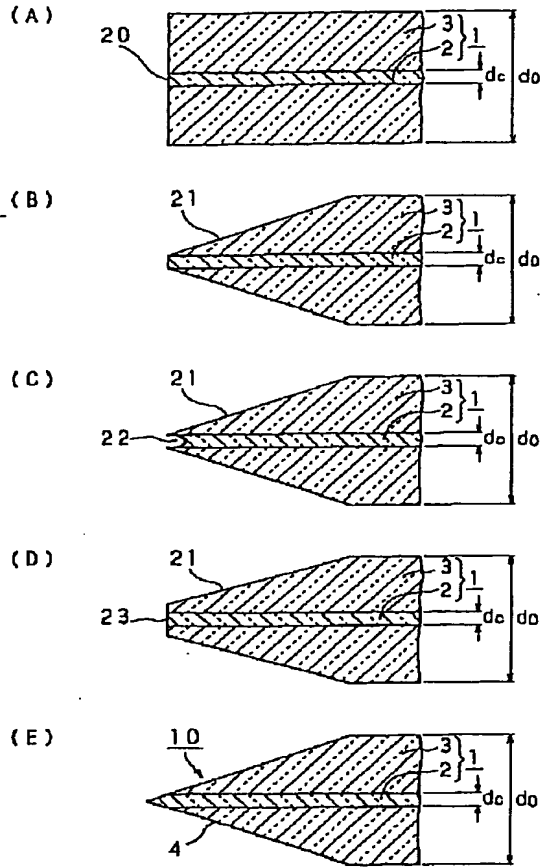
【図6】



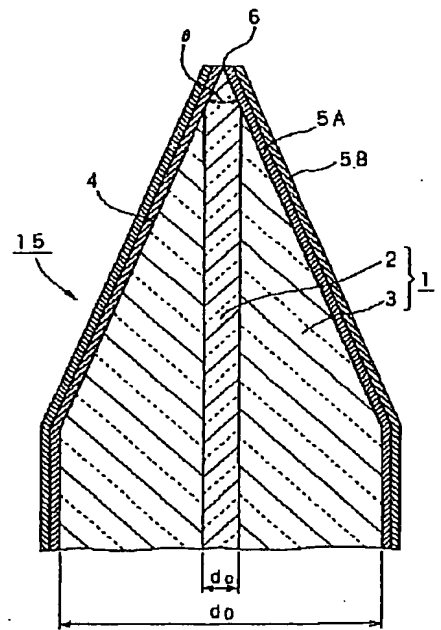
【図 1】



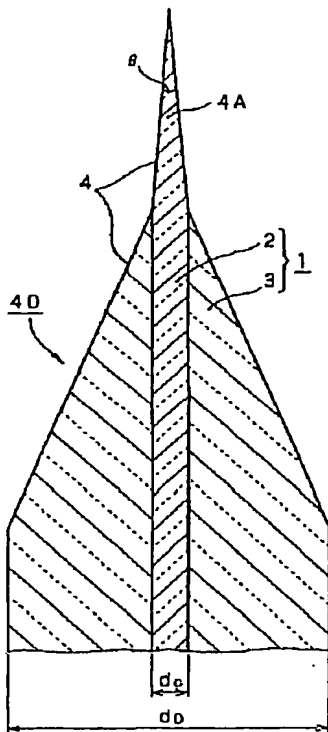
【図 2】



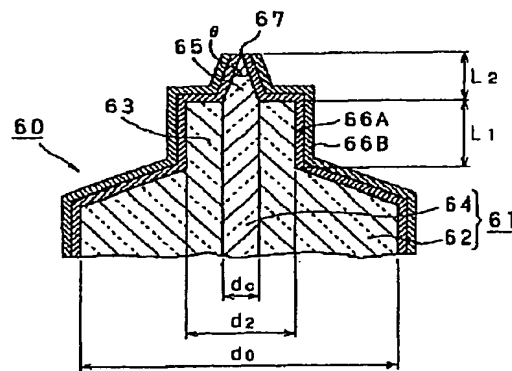
【図 3】



【図 5】



【図 7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
6/44	396			
21/00			G02B 6/00	B